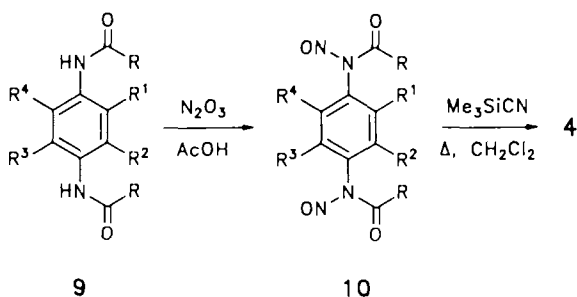


- Angew. Chem.* 103 (1991) Nr. 5

Die Übertragung der Schritte 5 → 7 auf difunktionelle Derivate scheiterte zunächst an der Schwerlöslichkeit der meisten Bis(acylamine) **9**. Während sich mit R = Me, Et, *n*Pr, *i*Bu, *t*Bu die Löslichkeiten nur unwesentlich unterschieden, erhielten wir mit R = CH₂OMe ausgezeichnet lösliche Bis(acylamine) **9**, die nach den üblichen Methoden in 70 bis 95% Ausbeute nitrosierbar waren (Schema 2). Der Methoxyacetylrest bietet den zusätzlichen Vorteil, daß die Dinitrosoderivate **10** dann bei Raumtemperatur gut handhabbar sind und sich erst in siedendem Dichlormethan umlagern. Aufgrund der höheren Reaktionstemperaturen fallen die Bis(diazocyanide) **4** bei diesem Verfahren ausschließlich als *trans*-Isomere an.



Schema 2. Synthese von Bis(diazocyaniden) **4**. Optimales R: CH₂OMe. Ausbeuten: 62% **4c**, 68% **4d**.

Der vorgestellte Weg zur Einführung der Diazocyanidfunktion in Arene ist damit zumindest für die difunktionellen Derivate **4** dem klassischen deutlich überlegen. Er stellt zugleich eine neue Abfangreaktion für durch Umlagerung entstehende *O*-Diazooester dar.

Experimentelles

4d: In einem ausgeheizten Kolben werden 1.50 g (4.43 mmol) **9d** [7, 10] in 80 mL wasserfreiem Dichlormethan und 20 mL Trimethylsilylcyanid (Fa. Aldrich) gelöst und 4 h auf 50 °C erhitzt (Abzug!). Anschließend werden Lösungsmittel und Trimethylsilylcyanid bei 1 Torr abdestilliert, der Rückstand 0.5 h bei 0.1 Torr getrocknet, in Dichlormethan aufgenommen und rasch über Kieselgel (0.032–0.063 mm) filtriert. Das Eluat wird bis zur Trockene eingedunstet und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 635 mg (68%) burgunderrote Kristalle von **4d**, Fp = 171 °C (Zers.). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3090 (CH), 3030 (CH), 2180 (C≡N), 1475, 1380, 1360, 1300, 1150, 910. UV (CH₃CN): λ_{max} [nm] (lgε) = 208 (4.23), 227 (sh, 3.88), 361 (4.44). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.72 (s, 6H, CH₃), 7.58 (s, 2H, H_{arom}). ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 17.39 (q, CH₃), 115.20 (s, C'N), 117.26 (d, C-3,6), 141.31 (d, C-2,5), 155.23 (s, C-1,4).

Eingegangen am 7. Dezember 1990 [Z 4313]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 106-50-3; **2b**, 20103-09-1; **2c**, 2243-61-0; **3a**, 2822-46-0; **3b**, 132724-20-0; **3c**, 132724-22-2; **9a**, 132724-25-5; **9b**, 132724-26-6; **10a**, 132724-27-7; **10b**, 132724-28-8.

- [1] H. Almen, T. Bauer, S. Hünig, V. Kupčik, U. Langohr, T. Metzenthin, K. Meyer, H. Rieder, J. U. von Schütz, E. Tillmanns, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* 103 (1991) 608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), Nr. 5.
- [2] K. Deichert, S. Hünig, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.
- [3] A. Hantzsch, O. W. Schulze, *Ber Dtsch. Chem. Ges.* 28 (1895) 666.
- [4] a) M. F. Ahern, A. Leopold, J. R. Beadle, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 548; b) T. Ignasiak, J. Suszko, B. Ignasiak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 2122; c) V. Sterba in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Diazonium- and Diazogroups*, Wiley, New York 1978, S. 91; d) R. Pütter in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed. Band 10/3*, Thieme, Stuttgart 1965, S. 595.
- [5] In Anlehnung an die Synthese von **4a**: I. Ya. Kachkurova, L. D. Ashkinadse, M. Kh. Shamsutdinova, L. A. Kazitsyna, *Zh. Org. Khim.* 23 (1987) 1831.

- [6] Alle neuen Verbindungen sind durch IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen vollständig charakterisiert.
- [7] Vgl. beispielsweise J. W. Haworth, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* 1940, 361. Hier ist die Synthese von *N,N'*-(1,4-Phenyl)bis(*N*-nitrosoacetamid) beschrieben.
- [8] R. Huisgen, L. Krause, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 574 (1951) 157.
- [9] R. Huisgen, H. Nakaten, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 573 (1951) 181.
- [10] Synthese von **9d** [7]: gelbes kristallines Pulver, das bei starkem Erhitzen verpufft. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010, 2980, 2950, 2920, 2820, 1730, 1530, 1400, 1290, 1115, 1055, 935, 890, 770, 660. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87 (s, 6H, CCH₃), 3.64 (s, 6H, OCH₃), 5.06 (s, 4H, COCH₂), 6.77 (s, 2H, H_{arom}).

Synthese und Charakterisierung eines Porphyrin-Cyclam-Liganden mit zwei koordinierenden Zentren und seines Eisen(III)/Kupfer(II)-Komplexes **

Von Véronique Bulach, Dominique Mandon* und Raymond Weiss*

Ein Zugang zu homo- und heteronuclearen zweikernigen Porphyrinkomplexen, der über einfache Reaktionen und mit hoher Ausbeute erfolgt, ist von besonderem Interesse. Dies gilt nicht nur für das Gebiet der synthetischen Analoga von aktiven Zentren, die an biologischen Prozessen beteiligt sind, sondern auch für viele andere Gebiete, bei denen Metalloporphyrine eine Rolle spielen, z. B. für die Katalyse, Redoxvorgänge, die Chemie gemischtvalenter Verbindungen und sogar die selektive DNA-Spaltung^[1–4].

Eines der ungewöhnlichsten Enzyme mit mehreren Metallzentren ist die Cytochrom-c-Oxidase^[5], in der eine Eisen(cyt₂) und eine Kupfer-Untereinheit (Cu_A) mit dem Häm-eisen-Kupfer-Paar cyt_{a3}-Cu_B in Wechselwirkung stehen, um die Reduktion von Disauerstoff zu Wasser in protischem Milieu zu katalysieren (O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂O, E⁰ = +1.23 V vs. NHE).

Bis jetzt konnte die Struktur dieses Enzyms nicht zweifelsfrei geklärt werden. Während die Untereinheiten cyt_a und Cu_A als Elektronenträger zu fungieren scheinen, ist das cyt_{a3}-Cu_B-Paar vermutlich für die Komplexierung, die Reduktion und die Spaltung des Disauerstoff-Moleküls verantwortlich. Im oxidierten Zustand zeigt dieses Paar magnetische Eigenschaften und ist ESR-aktiv (entspricht einem Spingrundzustand von S = 2), das Ergebnis einer starken antiparallelen Kopplung (−J > 200 cm⁻¹) zwischen dem High-spin-Eisen(III)-Ion und dem Kupfer(II)-System, was auf die Beteiligung eines „inneren“ oder „äußeren“ Brückenliganden hinweist. Die neuesten EXAFS-Messungen zeigen, daß der Abstand Cu-Fe in cyt_{a3}-Cu_B annähernd 3 Å beträgt^[6].

Zugang zu Heterodimetall-Verbindungen erhält man über Selbstorganisationsmethoden^[7], die jedoch das Arbeiten mit reaktiven Vorstufen erfordern oder mit Chelatliganden, die kovalent an ein Porphyrin gebunden sind^[8]. Von solchen Chelatliganden sind jedoch nur wenige Beispiele bekannt, und ihre effiziente, selektive Metallierung muß erst noch untersucht werden.

Die gewünschte Heterodimetall-Verbindung soll im festen Zustand und in Lösung thermisch stabil sein, die beiden Metallzentren in räumlicher Nähe zueinander enthalten und

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. D. Mandon, V. Bulach
Laboratoire de Cristalchimie et Chimie Structurale
URA CNRS 424
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, Rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Dr. E. Bill und Prof. A. X. Trautwein (Medizinische Universität Lübeck) schulden wir Dank für die ESR-Messungen und Spektrensimulation; Dr. M. Momenteau danken wir für hilfreiche Diskussionen. R. W. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.